

固相内分子回転運動と相関する発光性材料の開発

Creation of Fluorescence Emission Coupled with Molecular Rotational Motion in Organic Solids

バイオ・マテリアル学科 坂井賢一 (Ken-ichi SAKAI)

We tried to develop fluorescent materials incorporated with molecular-motor-like supramolecular structure, where crown ether acts as a bearing and organic ammonium does as a rotor. In such the system, fluorescent property is expected to be correlated with ferroelectric property induced by flip-flop rotational motion of molecules.

近年、ミクロな分子運動をマクロな固体物性に反映させることによる新規物性の探索が注目されている。一例として、クラウンエーテルを軸受、*m*-フルオロアニリンを回転子とした超分子構造体が組み込まれた分子性結晶において、分子回転と双極子反転の連動により強誘電性の発現が報告されている。¹⁾本研究では、このような超分子構造体を発光性物質の中に組み込むことで、分子回転に起因する強誘電性と発光性の相関・融合システムの構築を目指した。今年度は、超分子カチオンとの塩形成を念頭に蛍光性アニオン分子の設計・評価を進めた。

(1) 蛍光性プテリジン誘導体ルマジン

シアノ基を導入したルマジン(DCNLMH₂)は高い酸性度のため容易にモノアニオン[DCNLMH]⁻となり、テトラブチルアンモニウム塩として結晶化した。結晶は530 nmに極大をもつ黄色の強い蛍光を発するが、それはモノアニオンが形成する二量体に由来する。二量体は2つの対称的な N-H...O⁻ 型の特異なイオン性水素結合により形成されている。水溶液中でも結晶と同じ蛍光スペクトルを与えることから、この二量体が水溶液中でも安定に存在できることがわかる。プロトンの電場による変位の可能性を探るため、DFT計算による解析も行った(Fig. 1)。また、拡散法による超分子カチオンとの塩形成の試みも進めている。

(2) 分子内水素結合をもつ蛍光性キノキサリン

3-ヒドロキシ-2-キノキサリンカルボン酸(hqxcH)は亜鉛イオンと錯体を形成し、励起状態分子内プロトン移動反応(ESIPT)に起因する蛍光を示す。hqxcH 自体の蛍光性はそれほど高くないが、カルボン酸からのプロトン脱離と関係して分子内及び分子間水素結合が影響を受け、呈色や蛍光発光が変化することを明らかにした。またプロトンアクセプターとしてイミダゾール(Him)を用いた場合、その錯体結晶は強誘電特性を示すことを見出している。プロトン変位に関するDFT計算から、分子間でのプロトン移動が強誘電性発現に関与することが示唆された(Fig. 2)。

1) T. Akutagawa, et.al., *Nature Materials* **8**, 342-347 (2009).

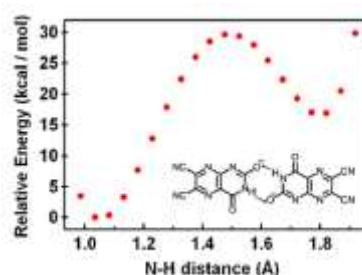


Fig. 1. A potential curve for concerted displacements of two protons from the N3 to the O(-C2) side in the HDCNLM dimer, obtained using DFT single-point calculations.

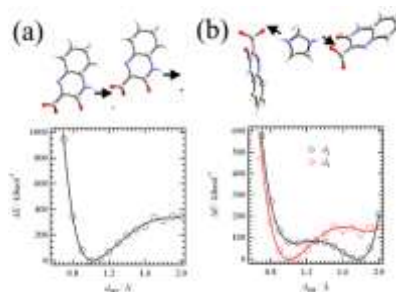


Fig. 2. Potential energy curves for the proton coordinates of three kinds of hydrogen-bonding interactions (d_1 -, d_2 -, and d_3 -interactions). a) (hqxc⁻)₂ dimer and $\Delta E - d_{NH}$ plots. Two N-H protons in (hqxc⁻)₂ dimer were changed under the condition of $d_1 = d_1'$ from $d_{NH} = 0.6$ to 2.0 Å. b) (H₂Im⁺)(hqxc⁻) cation-anion pair and $\Delta E - d_{NH}$ plots for two kinds of hydrogen-bonding d_2 - and d_3 -interactions.